

## ⑫ 特許公報(B2)

平3-7157

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
H 05 K 3/46識別記号 庁内整理番号  
T 7039-5E

⑭ 公告 平成3年(1991)1月31日

発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 多層プリント配線板の製造方法

⑯ 特 願 昭59-35770

⑰ 公 開 昭60-180197

⑱ 出 願 昭59(1984)2月27日

⑲ 昭60(1985)9月13日

⑳ 発 明 者 中 野 常 朝 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内

\textcircled{21} 発 明 者 安 野 弘 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内

\textcircled{22} 発 明 者 西 尾 一 章 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内

\textcircled{23} 出 願 人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

\textcircled{24} 代 理 人 弁理士 羽 鳥 修

審 査 官 橋 本 虎 之 助

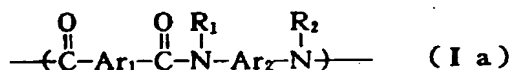
\textcircled{25} 参 考 文 献 特開 昭60-101805 (JP, A)

1

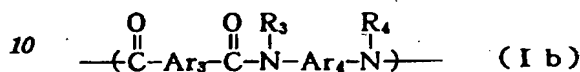
2

## \textcircled{26} 特許請求の範囲

1 絶縁基板に第1層目の配線パターンを形成し、該配線パターン上にフोटポリマーの膜を形成した後、該フोटポリマーの膜を、露光して光硬化させ、現像し所定位置にバイヤホールの形成された光硬化膜を形成し、次いで、上記フोटポリマーの光硬化膜を層間絶縁膜として使用して該層間絶縁膜上及び上記バイヤホール部に第2層目の配線パターンを形成し、更に上記のフोटポリマーの膜形成工程以下の工程を順次繰り返して多層配線パターンを形成する多層プリント配線板の製造方法において、上記フोटポリマーの膜形成を、下記一般式(I a)で表される構成単位を10モル％以上有し、その残部として下記一般式(I b)で表される構成単位を0～90モル％有する芳香族ポリアミドが約3～50重量％の割合で有機溶媒に溶解されている感光性樹脂組成物を用い、該組成物を配線パターン上に塗布し、乾燥させることにより行うことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。



(但し、上式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は水素原子又は反応性有機化合物の残基を示し、Ar<sub>1</sub>は芳香族ジカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物の芳香族残基を示し、Ar<sub>2</sub>は感光基を含有する芳香族残基を示す。)



(但し、上式中、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は水素原子又は反応性有機化合物の残基を示し、Ar<sub>3</sub>は芳香族ジカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物の芳香族残基を示し、Ar<sub>4</sub>は感光基を含有しない芳香族残基を示す。)

## 発明の詳細な説明

本発明は、多層プリント配線板の製造方法、詳しくは、多層プリント配線板の層間絶縁膜形成材料として、高分子鎖中に感光基を含有する高感度の新規な芳香族ポリアミドからなり、耐熱性、機械的性質及び電気的性質の優れた、高感度、高解

3

像度を有し有機溶媒可溶性ポリアミドを感光材料として含む感光性樹脂組成物を用いる、多層プリント配線板の製造方法に関するものである。

プリント配線板に搭載する素子及び部品は、従来、能動素子、受動素子を含めた個別部品が主であつたが、技術の進展に伴い今後はIC、LSIを高密度に搭載する方向に向うものと考えられる。従つて、プリント配線板は、その実装形態が複雑で密度の高いものになつていく傾向にある。

しかし、従来のプリント配線技術でプリント配線板の高密度化に対処することは到底不可能であり、新たな高密度細線回路形成技術及び多層化技術が必要である。

即ち、例えば、プリント配線板において、布線収容数の向上をはかるために、従来、メツキスルホール法による多層化技術が広く応用されてきたが、この技術はランド部分スペースのために回路パターンの配線領域が制限される欠点がある。即ち、上記の従来技術によりプリント配線板の多層化を行うと、層数が増えると層間接続のためのスルーホール数が多くなり、逆に平面内の配線領域が減少する欠点がある。従つて、従来技術では、層数を10以上に増やし、線巾やスルーホール径を小さくすることは材料的にも精度的にも限界に達しつつあり、プリント配線板の多層化には新しい配線技術が要請される。

而して、上記の新しい配線技術として、バイヤホール形成にフォトアプリケーションを応用した方法、即ち、絶縁基板上に第1層目の配線パターンを形成し、該配線パターン上にフォトポリマーの膜を形成した後、該フォトポリマーの膜を、露光して光硬化させ、現像し所定位置にバイヤホールの形成された光硬化膜を形成し、次いで、上記フォトポリマーの光硬化膜を層間絶縁膜として使用して該層間絶縁膜上及び上記バイヤホール部に第2層目の配線パターンを形成し、更に上記のフォトポリマーの膜形成工程以下の工程を順次繰り返して多層配線パターンを形成する多層プリント配線板の製造方法が考えられる。

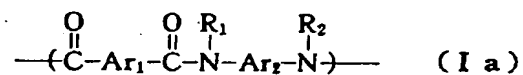
然し乍ら、上記の方法により多層プリント配線板を製造するには、上記のフォトポリマーが感光材料として種々の適性を具備している他に、層間絶縁膜の形成能を有する等の特性を併有していなければならないが、従来のフォトポリマーは、必

4

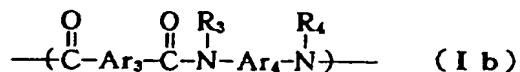
ずしも乾る特性を有しておらず、上記の多層プリント配線板の製造方法に適用し難かつた。

本発明者等は、フォトアプリケーションの応用による多層プリント配線板の製造方法及び該製造方法の実施を可能にするフォトポリマーについて種々検討した結果、フォトポリマーとして感光基を含有する特定の芳香族ポリアミドを用いることにより、充分な工業的価値を有する多層プリント配線板を製造できることを見出し本発明に到達した。

即ち、本発明は、絶縁基板上に第1層目の配線パターンを形成し、該配線パターン上にフォトポリマーの膜を形成した後、該フォトポリマーの膜を、露光して光硬化させ、現像し所定位置にバイヤホールの形成された光硬化膜を形成し、次いで、上記フォトポリマーの光硬化膜を層間絶縁膜として使用して該層間絶縁膜上及び上記バイヤホール部に第2層目の配線パターンを形成し、更に上記のフォトポリマーの膜形成工程以下の工程を順次繰り返して多層配線パターンを形成する多層プリント配線板の製造方法において、上記フォトポリマーの膜形成を、下記一般式(Ia)に表される構成単位を10モル%以上有し、その残部として下記一般式(Ib)で表される構成単位を0～90モル%有する芳香族ポリアミドが約3～50重量%の割合で有機溶媒に溶解されている感光性樹脂組成物を用い、該組成物を配線パターン上に塗布し、乾燥させることにより行うことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法を提供するものである。



(但し、上式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は水素原子又は反応性有機化合物の残基を示し、Ar<sub>1</sub>は芳香族ジカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物の芳香族残基を示し、Ar<sub>2</sub>は感光基を含有する芳香族残基を示す。)



(但し、上式中、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は水素原子又は反応性有機化合物の残基を示し、Ar<sub>3</sub>は芳香族ジカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物

5

の芳香族残基を示し、 $Ar_4$ は感光基を含有しない芳香族残基を示す。）

以下に本発明の多層プリント配線板の製造方法について詳述する。

先ず、本発明の製造方法において用いられる感光性樹脂組成物について説明する。

本発明で用いられる感光性樹脂組成物の感光材料である、前記一般式 (I a) で表される構成単位を10モル%以上、好ましくは20モル%以上、更に好ましくは40モル%以上の割合で有する芳香族ポリアミドは、前記一般式 (I a) で表される構成単位を80~100モル%の割合で有するポリアミドであつてもよいが、その構成単位他に、次の一般式 (I b) で表される構成単位を0~90モル%、特に0~80モル%、更に0~60モル%の割合で有する芳香族ポリアミドであつてもよい。



(但し、上式中、 $R_3$ 及び $R_4$ は水素原子又は反応性有機化合物の残基を示し、 $Ar_3$ 及び $Ar_4$ は芳香族残基を示す。)

前記一般式 (I a) 及び (I b) において $Ar_1$ 及び $Ar_3$ で示される芳香族残基としては、芳香族ジカルボン酸の芳香族残基があげられ、該芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、4, 4'-ジカルボキシ-ビフェニル、4, 4'-ジカルボキシ-ジフェニルメタン、4, 4'-ジカルボキシ-ジフェニルエーテルなどの芳香族ジカルボン酸とそれらの酸ハロゲン化物をあげることができる。これらの芳香族ジカルボン酸成分のうちでも、上記芳香族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物、特に酸塩化物が好ましい。

また、前記一般式 (I a) において、 $Ar_2$ で示される感光基を含有する芳香族残基としては、感光基を有する芳香族ジアミンの芳香族残基があげられ、該芳香族ジアミンとしては、例えば、3, 5-ジアミノ安息香酸エチルアクリル酸エステル、2, 4-ジアミノ安息香酸エチルアクリル酸エステル、3, 5-ジアミノ安息香酸エチルメタクリル酸エステル、2, 4-ジアミノ安息香酸エチルメタクリル酸エステル、3, 5-ジアミノ安息香酸グリシジルアクリレートエステル、2, 4-ジアミノ安息香酸グリシジルアクリレートエス

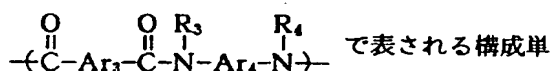
6

テル、3, 5-ジアミノ安息香酸グリシジルメタクリレートエステル、2, 4-ジアミノ安息香酸グリシジルメタクリレートエステル、3, 5-ジアミノ安息香酸ケイ皮エステル、2, 4-ジアミノ安息香酸ケイ皮エステルなどの安息香酸エステル類；3, 5-ジアミノベンジルアクリレート、3, 5-ジアミノベンジルメタクリレート、2, 4-ジアミノベンジルアクリレート、2, 4-ジアミノベンジルメタクリレートなどのベンジルアクリレート類；4-アクリルアミド-3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2-アクリルアミド-3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4-シンナムアミド-3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアクリルアミド-3', 4-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジシンナムアミド-3', 4-ジアミノフェニルエーテル、4-メチル-2'-カルボキシエチルメタクリル酸エステル-3, 4'-ジアミノフェニルエーテル〔カルボキシエチルメタクリル酸エステルは $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC—}$ を示す〕、4-メチル-2'-カルボキシエチルアクリル酸エステル-3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル〔カルボキシエチルアクリル酸エステルは $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC—}$ を示す〕などのジフェニルエーテル類；及び4, 4'-ジアミノカルコン、3, 3'-ジアミノカルコン、3, 4'-ジアミノカルコン、3', 4-ジアミノカルコン、4'-メチル-3', 4-ジアミノカルコン、4'-メトキシ-3', 4-ジアミノカルコン、3'-メチル-3, 5-ジアミノカルコンなどのカルコンなどをあげることができる。

また、前記一般式 (I b) において、 $Ar_4$ で示される芳香族残基としては、感光基を有さない芳香族ジアミンの芳香族残基があげられ、該芳香族ジアミンとしては、例えば、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、4-4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、O-トルイジン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2'-ビス(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、O-トルイジンスルホンなどのジアミン、及び9, 9-ビス(4-アミノフェニル)-10-アンスロン、1, 5-ジアミノアントラキノ、1, 4-ジアミノアントラキ

ノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4'-N, N-ジメチルアミノ-3, 5-ジアミノベンゾフェノン、1-ジメチルアミノ-4-(3, 5-ジアミノペンディル)-ナフタレンなどのケトン基を含有するジアミンをあげることができる。これらのうちでも特に、ケトン基を含有するジアミンがポリアミドの感度、解像度を一層向上させ得るので好ましい。

また、前記一般式 (I a) 及び (I b) において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  で示される反応性有機化合物の残基は、ポリアミドのアミド結合の水素原子に対して反応性を有する有機化合物 (反応性有機化合物) がポリアミドのアミド結合の水素原子と置換反応した結果形成された有機基であり、例えば、アセチル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、シンナモイル基、パラアジドベンゾイル基などをあげることができ、特にアクリロイル基、メタクリロイル基、シンナモイル基などの感光基を含有する有機基がポリアミドの感度、解像度を一層向上させ得るので好ましい。これらの残基を有する反応性有機化合物としては、例えば、メタクリル酸クロライド、アクリル酸クロライド、ケイ皮酸クロライド、酢酸クロライド、塩化ベンジル、パラアジド塩化ベンゾイルなどがあげられる。また、本発明で使用されるポリアミドにおいて、前記一般式 (I b)



位の存在は、ポリアミドの熱的性質を向上させる効果があるが、多過ぎると感光基濃度が低くなり光感度が低下するので適当ではない。

また、前記芳香族ポリアミドは、ポリアミド 0.5 g/N-メチル-2-ピロリドン 100 ml の濃度の溶液として 30℃ において測定した対数粘度が 0.1~3.5 特に 0.2~2.0 の範囲内にあるものが好ましい。

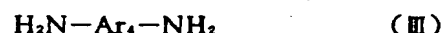
そして、前記ポリアミドは、次のようにして製造することができる。

即ち、前記ポリアミドにおいて、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  が水素原子であるものは、前記  $\text{Ar}_1$  (又は  $\text{Ar}_2$ ) を有する芳香族ジカルボン酸成分と、下記一般式 (II) で表される感光基を有する芳香族ジアミン 100~10 モル%、好ましくは 100~20 モル

%、更に好ましくは 100~40 モル%、及び下記一般式 (III) で表される感光基を有さない芳香族ジアミン 0~90 モル%、好ましくは 0~80 モル%、更に好ましくは 0~60 モル% からなる芳香族ジアミン成分と重縮合又は共重縮合して重縮合物又は共重縮合物 (芳香族ポリアミド) を合成することにより得られる。



(但し、式中、 $\text{Ar}_2$  は感光基を含有する芳香族残基を示す。)



(但し、式中、 $\text{Ar}_4$  は感光基を有さない芳香族残基を示す。)

上記の合成反応は、有機溶媒中で 100℃ 以下、好ましくは 80℃ 以下の反応温度で 0.1~48 時間重縮合反応を行うのが好ましい。

上記重合反応における有機溶媒としては、例えば N, N-ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチレンホスホアミドなどが用いられる。

また、前記芳香族ポリアミドにおいて、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  の少なくとも一つが反応性有機化合物の残基であるものは、上述の如くして合成した  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  が水素原子である前記の重縮合物又は共重縮合物 (芳香族ポリアミド) を、その合成反応溶液中に、前述の  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  に相当する有機基を有する反応性有機化合物を添加し、-5~100℃ の反応温度で 0.1~48 時間反応させることにより得られる。

尚、前記芳香族ポリアミドの製造に用いられる、前記一般式 (II) で表される芳香族ジアミンにおいて、ジアミノジフェニルエーテル類、ジアミノ安息香酸エステル類及びジアミノベンジルアクリレート類は、新規化合物であり、その合成法には制限されないが、その好ましい合成法としては次のような方法をあげることができる。

#### (1) ジアミノジフェニルエーテル類の合成法

(モノ又はジ) アセチルアミド-ジニトロフェニルエーテルを加水分解して得られる (モノ又はジ) アミノ-ジニトロフェニルエーテルと、アクリル酸クロリドなどとを反応させ、次

いで反応物を還元することによつて目的とする芳香族ジアミン化合物を合成する方法をあげることができる。

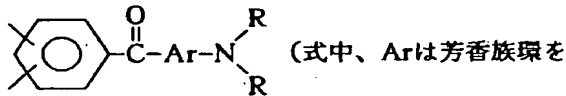
(2) ジアミノ安息香酸エステル類の合成法

ジニトロ安息香酸クロリドと、ヒドロキシエチルメタクリレートなどを反応させ、次いで反応物を還元することによつて目的とする芳香族ジアミン化合物を合成する方法をあげることができる。

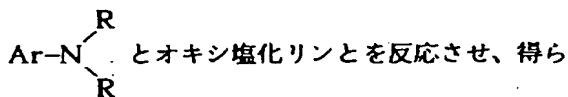
(3) ジアミノベンジルアクリレート類の合成法

ジニトロベンジルアルコールと、アクリル酸クロリドなどを反応させ、次いで反応物を還元することによつて目的とする芳香族ジアミン化合物を合成する方法をあげることができる。

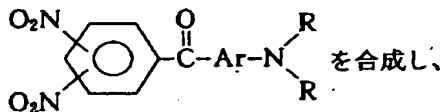
また、前記芳香族ポリアミドの製造に用いられる、前記一般式(Ⅱ)で表される芳香族ジアミンのうちAr<sub>4</sub>で示される芳香族残基が



示し、Rはメチル基又はエチル基を示す)である化合物(前記の4'-N, N-ジメチルアミノ-3, 5-ジアミノベンゾフェノンなど)も、新規化合物であり、その合成法には制限されないが、その好ましい合成法としては、先ずジニトロ塩化ベンゾイルとアニリンとを反応させてジニトロベンズアニリドを合成し、次ぎにこれと



れる反応物に濃塩酸を加えることによつて



次いでこれを還元することによつて目的とするジアミン化合物を合成する方法をあげることができる。

また、本発明で用いられる感光性樹脂組成物を構成する有機溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシ

ド、1, 3-ジメチル-2-イミダリジノン、ヘキサメチルホスホリットトリアミド、ヘキサメチレンホスホアミドなどをあげることができる。この感光性樹脂組成物は、前記芳香族ポリアミドが約3~50重量%、好ましくは5~40重量%の割合で有機溶媒に均一に溶解されている溶液組成物である。

本発明で用いられる上記感光性樹脂組成物には、必要に応じ、熱重合防止剤を配合させることができる。かかる熱重合防止剤としては、ヒドロキノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)、メチルエーテルヒドロキノン、ベンゾキノンなどをあげることができる。この熱重合防止剤の配合量は、前記ポリアミド100重量部に対し0~3重量部程度が適当である。

また、本発明で用いられる感光性樹脂組成物には、必要に応じ、増感剤及び光重合開始剤を添加させることができる。かかる増感剤及び光重合開始剤としては、ミヒラーズケトン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、2-tert-ブチルアントラキノン、1, 2-ベンゾ-9, 10-アントラキノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、1, 5-アセナフテン、チオキサントン又はその誘導体(例えばクロルチオキサントン、メチルチオキサントン)、アントラニル酸ジメチルアミノベンゾエーテルなどをあげることができ、これらは単独で又は2種以上混合して用いられる。この増感剤及び光重合開始剤の配合量は、前記ポリアミド100重量部に対し1~10重量部程度が適当である。

本発明に使用する感光性樹脂組成物は、常温で測定した回転粘度が約1~5000ポイズ、特に5~1000ポイズ、更に最適には10~500ポイズである粘稠で、無色透明な前記ポリアミド溶液組成物であることが好ましい。

次に、上述の感光性樹脂組成物を用いた、本発明の多層プリント配線板の製造方法の一実施態様の概略を図面を参照し乍ら説明する。

本発明の代表的な実施態様は、次の4工程を基本工程とするものである。

工程(i) 第1層目の配線パターン形成

絶縁基板上に、第1層目の配線パターン2を

アデイティブプロセス又はフォトエッチングプロセスにより形成する。この工程は、通常、銅張をした絶縁基板に対して通常の感光性樹脂を用い、常法通り実施される。

#### 工程(ii) フォトポリマー膜の形成

工程(ii)で得られた第1層目の配線パターン2上に、前述の本発明の感光性樹脂組成物を約5~2000 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10~1000 $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは30~800 $\mu\text{m}$ の平均厚さの薄膜状に塗布、乾燥して、約2~200 $\mu\text{m}$ 、好ましくは5~150 $\mu\text{m}$ の平均厚さのフォトポリマーの膜3を形成する。このフォトポリマーの膜3の形成により第1層目の配線パターン2は該膜3で被覆埋設される。

#### 工程(iii) バイヤホールを有する光硬化膜の形成

工程(ii)で得られたフォトポリマーの膜3を所定のポジマスクで覆い、紫外光等により露光し、N-メチル-2-ピロリドン等の溶剤を用いて未硬化部を洗い落とし現像し、水洗して、第1層目の配線パターンを導通する所定の位置にバイヤホール4の形成された光硬化膜を形成する。そして、この光硬化膜は層間絶縁膜3'を形成する。

#### 工程(iv)第2層目の配線パターンの形成

工程(iii)で得られた層間絶縁膜3'上及びバイヤホール4部に第2層目の配線パターン5を形成する。この第2層目の配線パターン5の形成にはセミアデイティブ法が適用される。即ち、先ず、上記層間絶縁膜3'上及びバイヤホール4部に、それらを表面処理後無電解銅メッキを施し、その上に通常の配線パターン形成用の感光性樹脂を用いて第2層目の配線パターン形成部を形成し、該形成部に銅を電気メッキした後、上記感光性樹脂の硬化膜を剝離して銅の電気メッキ部以外の無電解銅メッキ部をエッチングし、電気メッキ銅からなる第2層目の配線パターン5を形成する。

上述の工程(i)~(iv)を終了後、更に工程(ii)~(iv)を必要回数繰り返すことにより所望の多層プリント配線板を製造する。

上述の工程(ii)及び工程(iii)における感光性樹脂組成物の塗布、乾燥、及びフォトポリマーの膜の露光、現像は、次のようにして行う。

上記感光性樹脂組成物の基板への塗布は、例え

ば回転塗布機で行うことができる。塗布膜の乾燥は150℃以下、好ましくは100℃以下で行う。この際減圧はしてもしなくてもよい。乾燥後、塗布膜にネガ型のフォトマスクチャートを置き、紫外線、可視光線、電子線、X線などの活性光線を照射する。次いで未露光の部分を現像液で洗い流すことによりポリアミドのレリーフパターンを得る。上記の現像液としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチレンホスホアミド、ジグライムなどの溶剤又は該溶剤とメタノール、エタノールとの混合系を用いることができる。

本発明の多層プリント配線板の製造方法に用いられる感光性樹脂組成物の感光材料、即ち、前記芳香族ポリアミドは、感光基が高分子鎖中に導入されているものであり、有機溶媒に対する溶解性が優れているため、有機溶媒に溶解し感光性樹脂組成物として使用することにより光化学的手段によつて配線パターンを容易に形成することができ、且つ配線パターンを形成する場合、高い感光性を有し、光透過性及び光架橋性に優れているため、かなり厚い膜に光硬化することが容易に短時間で行え、いずれの光硬化膜にも所望の位置に、従来の感光材料では到底不可能であつた約300 $\mu\text{m}$ 程度の小径のバイヤホールの形成が容易に可能し、また従来の非感光性の、ポリイミドやポリアミドのように、画像形成用の別の光硬化性物質を特に必要としない。また、感光性ポリアミツク酸(ポリイミド前駆体)やポリアミドアミツク酸のように画像形成後イミド化工程を必要としないため、工程の簡略化のみならず、素子への熱的影響や収縮による歪や応力を与えることがないなどの多くの優れた効果がある。

しかも、前記芳香族ポリアミドを用いて形成される光硬化膜の層間絶縁膜は、耐熱性、機械的性質及び電気的性質に優れ、且つ基板への接着性が良好なものであり、また前記ポリアミドは、光透過性及び光架橋性に優れているため、厚さが約30~80 $\mu\text{m}$ の厚みのある膜を好適に形成することができる。

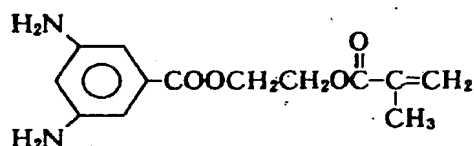
本発明の多層プリント配線板の製造方法に用いる感光性樹脂組成物の感光材料は、上述の如き種々の特性を有しており、配線パターン上に直

接、バイヤホールを有する絶縁膜を形成できるから、斯る感光材料を用いる本発明によれば、多層プリント配線板の製造が可能となる。

叙上の如く、本発明は、フォトリソマーとして、耐熱性が優れており、感度、解像度が高く、基板に対する接着性が優れている、有機溶媒可溶性のポリアミドを用いることにより、バイヤホールの細径化等が要求される層間絶縁膜が層間に内在された多層プリント配線板の製造を可能にしたもので、各層のいずれの位置にも自由にバイヤホールを形成することができるものであり、電子工業分野に対し大きく寄与するものである。

以下に、本発明で使用される前記ポリアミドの製造に用いられるジアミン成分の合成例、本発明で使用される前記ポリアミドの製造例、及び本発明の実施例を示す。

#### 合成例 1



#### 3, 5-ジアミノ安息香酸エチルメタクリル酸エステル

##### 第一工程

#### 3, 5-ジニトロ安息香酸エチルメタクリル酸エステル

2-ヒドロキシエチルメタクリレート29.6gとピリジン18.1gをTHF(テトラヒドロフラン)200mlに溶解した溶液に、3, 5-ジニトロ安息香酸クロリド50gをTHF150mlに溶解した溶液を滴下ロートから5~6℃で滴下して1時間に加えた。滴下後、更に10~15℃で1時間攪拌した。その後、プフナーロートを用いて析出したピリジン塩酸塩を濾別し、濾液を濃縮した後、水中に注ぎ込み白黄色の沈殿物を析出させた。

得られた沈殿物をデカンテーションにより数回洗浄後、真空中で乾燥し、3, 5-ジニトロ安息香酸エチルメタクリル酸エステル60gを得た。

##### 第二工程

#### 3, 5-ジニトロ安息香酸エチルメタクリル酸エ

第一工程で得られた3, 5-ジニトロ安息香酸エチルメタクリル酸エステル5gを酢酸36mlに溶

解した溶液を、鉄粉27gを水15ml/酢酸35mlに懸濁させた溶液に反応温度が25℃±3℃に保持されるように攪拌しながら2~4mlずつ加えた。約20分間で添加を終え、更に10分間攪拌した。

その後、プフナーロートを用いて、過剰の鉄分を分離した濾液に氷を入れて約0℃とした後、アンモニア水でpHを8付近にし、酢酸エチルを用いて抽出し、水洗乾燥後、酢酸エチルを除去し、粗目的物11.2g(収率67.5%)を得た。この粗目的物の精製はカラムクロマトグラフィーにより行つた。即ち、65mmφのカラムにワコーゲル(C-200)200gを充填し、酢酸エチルとベンゼンの1:1の混合溶媒を展開溶媒として分離し、目的物7.8gを得た。

融点 88~89℃

元素分析値 (C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>として)

	C	H	N
実測値(%)	59.36	6.08	10.49
計算値(%)	59.08	6.10	10.60

又、上記目的物について、赤外吸収スペクトル及びH-NMRスペクトルを測定し、目的物であることを確認した。

#### 製造例 1

##### ① ポリアミドの製造

三口フラスコに乾燥窒素を通じてフラスコ内を置換した後、塩化リチウム3gと合成例1で得られた3, 5-ジアミノ安息香酸エチルメタクリル酸エステル31.714gを入れ、これにN-メチル2-ピロリドン(NMP)240mlを加え溶解した。溶解後、3℃に冷却し攪拌しながらテレフタル酸ジクロライド24.364gを加えた。この時発熱があり、溶液の温度が34℃まで上昇した。これを30分間氷水中で攪拌した後、室温で1時間攪拌をつづけ反応させた。

次いで、反応溶液にNMP300mlを加え希釈した後、これをメタノール6ℓと水6ℓの混合液に加えポリアミドを析出させた。析出物を濾集し乾燥し、白色のポリアミド粉末42.01gを得た。このポリアミドの対数粘度(ポリアミド0.5g/NMP100ml濃度のポリアミド溶液、30℃)は1.73であつた。

##### ② 感光性樹脂組成物の調製

上記①で得られたポリアミド粉末30gに、有機溶媒としてNMP150g、光重合開始剤とし

15

てミヒラズケトン1.2g、及び熱重合防止剤としてハイドロキノン0.15gとメチルエーテルハイドロキノン0.15gを加え、よく攪拌し均一粘稠液とした後、圧力濾過して微細なごみなどを除去し、150ボイズの感光性樹脂組成物を調製した。

### ③ 硬化膜の作成及び種々の特性値の測定結果

銅板上に700 $\mu$ m厚のスペーサーを設け、これに上記②で調製された感光性樹脂組成物を流し込み、パーコータを用いて塗布し、平均膜厚が約700 $\mu$ mである薄膜を形成し、その薄膜を70℃の熱風乾燥器内で2時間乾燥して厚さ75 $\mu$ mの膜を得た。この膜を、超高圧水銀灯を用いて、1J/cdの照射を行って光硬化させた後、150℃で30分間熱処理を行い、硬化膜を作成した。この硬化膜について種々の特性値を測定した結果を下記表1に示す。

表 1

項目	結果
引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	11.3
伸度 (%)	16.7
密着性 (kg/cm <sup>2</sup> )	
ガラスエポキシ基板	>64
ガラスイミド基板	>64
銅張積層板	>64
鉛筆硬度	>6H
収縮率 (%)	14.8
熱分解開始温度 (℃)	310
5%減量温度 (℃)	362
熱膨脹係数 (1/℃)	
rt~125℃	$3.2 \times 10^{-5}$
125℃~250℃	$1.1 \times 10^{-4}$
半田耐熱性 (20秒)	
260℃	異常なし
300℃	異常なし
熱衝撃試験	
-65℃、30分	異常なし
±125℃、30分	異常なし
(膜厚100 $\mu$ m、100サイクル)	
誘電率 (1MHz、25℃)	4.2
誘電正接 (1MHz、25℃)	0.040

16

項目	結果
体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$1.6 \times 10^{15}$
耐トリクレン性 (10分、硬度)	異常なし (>6H)
耐酸性(10% HCl、10分)	異常なし
耐アルカリ性 (10% NaOH、10分)	異常なし

尚、市販のウレタン系フォトポリマーにより形成した150 $\mu$ m厚の硬化膜について、上記の熱衝撃試験を行つたところ、硬化膜に亀裂の発生がみられた。

### 実施例 1

#### ① 3層プリント配線板の製造

##### (i) 第1層目の銅配線パターンの形成

ガラスエポキシ銅張積層板(基板)上にミューロンA(室町化学工業製、ネガ型パターンレジスト)をラミネートし、その表面を第1層目の配線用マスクフィルムで覆い、超高圧水銀灯を用いて0.2J/cdの照射し露光を行つた後、1.3%の炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウムの水溶液で現像し、水洗し、第1層目の配線部分を被覆したミューロンAの薄膜を形成した。次いで、基板を、65%の塩化第2鉄水溶液に浸漬し基板上の不用部分の銅をエッチング除去した後、更に3%の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し上記ミューロンAの薄膜を剝離して第1層目の銅配線パターンを形成した。

##### (ii) ポリアミド膜の形成

上記工程(i)で得られた、第1層目の銅配線パターンが形成された基板上に、700 $\mu$ m厚のスペーサーを設け、これに、前記製造例1の②で調製された感光性樹脂組成物を塗布し、平均厚さ約650 $\mu$ mの薄膜を形成し、70℃で2時間乾燥して厚さ70 $\mu$ mのポリアミドの膜を形成した。

##### (iii) バイヤホールの形成

上記工程(ii)で形成されたポリアミドの膜の表面をスルーホール用マスクパターンで覆い、超高圧水銀灯を用いて1J/cdの照射し露光を行つた。バイヤホールの現象は、NMP溶液中で28KHz90Wの超音波洗浄機を用いて3分間行つた。更に、5J/cdの照射し



後露光を行つた後、150℃で3分間の後加熱を行い、ポリアミドの膜を硬化させ、光硬化膜をそのまま残置し層間絶縁膜とした。

(iv) 第2層目の銅配線パターンの形成

上記工程 (iii) で形成された層間絶縁膜をスクラブクリーナー (シブレー社製) を用いて表面処理後、上記層間絶縁膜上及び上記バイヤホール部に無電解銅メッキ処理を室町化学工業㈱のMKシリーズに基づき施した。

次いで、上記無電解銅メッキ部上にミューロンAをラミネートし、その表面を第2層目の配線用マスクフィルムで覆い、超高圧水銀灯を用いて0.08J/cm<sup>2</sup>の照射し露光を行つた後、1.3%の炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウムの水溶液で現像し、水洗し、ミューロンAの薄膜を形成し、第2層目の配線パターン形成部を得た。

次いで、上記第2層目の配線パターン形成部に硫酸銅浴による電気メッキ処理を施すために、荏原コージライトTHプロセスに基づき、陽極を銅板にし陰極に基板を装着し、2A/dm<sup>2</sup>の条件で、1時間電気メッキ処理を施した。その後、基板を、3%の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬しミューロンAの薄膜を剝離し、更に20%の過硫酸アンモニウム水溶液に数秒間浸漬し、無電解銅メッキ処理で形成された上記無電解銅メッキ部の不用部分の銅をエッチング除去し、第2層目の銅配線パターンを形成した。

(v) 第3層目の銅配線パターンの形成

上記工程 (ii) ~ (iv) を繰り返すことにより第3層目の銅配線パターンを形成した。

② 熱衝撃性試験

上記①で製造された3層プリント配線板を用いて、MIL規格-STD-202D-107による熱衝撃性試験 (-65℃、30分間⇄125℃、30分間、100サイクル) を行い、亀裂の発生の有無及び導通の信頼性を調べたところ、異常は認められなかった。

製造例 2

① ポリアミドの製造

三口フラスコに乾燥窒素を通じてフラスコ内を置換した後、塩化リチウム3gと合成例1で得られた3, 5-ジアミノ安息香酸エチルメタクリル酸エステル31.714gを入れ、これにNMP240mlを加え溶解した。溶解後、2℃に冷却し攪拌しながらテレフタル酸ジクロライド24.364gを加えた。この時発熱があり、溶液の温度が32℃まで上昇した。これを30分間氷水中で攪拌した後、室温で1時間攪拌をつづけ反応させた。その後、反応溶液にNMP300mlを加え希釈した。

更に、反応溶液に、メタクリル酸クロライド25.8gをNMP30mlに溶解した溶液を30分間で滴下して加えた。この時発熱があり、溶液の温度が35℃まで上昇した。

反応後、反応溶液をメタノール6ℓと水6ℓの混合液に加えポリアミドを析出させた。析出物を濾集し乾燥し、白色のポリアミド粉末51gを得た。このポリアミドの対数粘度 (ポリアミド0.5g/NMP100ml濃度のポリアミド溶液、30℃) は1.77であつた。

② 感光性樹脂組成物の調製

上記①で得られたポリアミド粉末を用いて製造例1の②と同様にして約170ボイズの感光性樹脂組成物を調製した。

実施例 2

製造例2の②で調製された感光性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様に、3層プリント配線板を製造し、それについて熱衝撃性試験を行い亀裂の発生の有無及び導通の信頼性を調べたところ、異常は認められなかった。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の多層プリント配線板の製造方法の工程順序を示す概略図である。

1……絶縁基板、2……第1層目の配線パターン、3……フォトリソマーの膜、3'……層間絶縁膜、4……バイヤホール、5……第2層目の配線パターン。

